

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-100042

⑤ Int.Cl.⁴
C 03 C 17/23識別記号 庁内整理番号
8017-4G

④ 公開 昭和63年(1988)5月2日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑬ 発明の名称 汚れ難いガラス物品

⑭ 特 願 昭61-243762

⑮ 出 願 昭61(1986)10月14日

⑯ 発 明 者 久 米 真 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地 日本板硝子株式会社内
⑰ 発 明 者 野 津 敬 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地 日本板硝子株式会社内
⑱ 出 願 人 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地
⑲ 代 理 人 弁理士 大野 精市

明 細 書

1. 発明の名称

汚れ難いガラス物品

2. 特許請求の範囲

(1) 微量の Pt, Rh ないし Pd を添加した 2 酸化タニウム薄膜が表面に形成されたことを特徴とする汚れ難いガラス物品。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、ガラス物品、特に建物ないし車両の窓その他に使用される汚れ難いガラス物品に関する。

[従来技術]

通常の大気に曝された窓ガラス表面には、脂肪酸等の油分ないしは車の排気ガスより生じたタール分等の様な有機質の汚れが付着しており、そのために、窓ガラスに水滴がつくと強く撥水性を呈すると共に透視性が妨げられる。(土橋、「ガラスの表面化学」南江堂、1958; 大場、「ガラ

ス表面設計」、近代編集社、1983、201ページ)

また、有機質の汚れが付着したガラス表面は撥水性となるので、雨等によって珪酸塩類を含んだ水が接触すると滴を形成し流下し難く、水が蒸発した後に不溶性の珪酸塩化合物類がガラス表面に析出し、強固な汚れを形成しやすい。

更に、このような有機質の汚れはガラス表面に不均質に付着しやすく、このため大気中の水分がガラス表面上に結露しやすくなり、所謂「ヤケ」を生じる原因となる。(土橋、ガラスの表面化学、50ページ)。このため、洗剤ないし有機溶媒を用いて、ガラスを清浄にする作業を頻繁に行う必要があった。

[発明が解決しようとする問題点]

本発明は、上述の如きガラス表面に付着する有機質の汚れを速やかに自動的に分解除去し常に表面を清浄に保つ能力を有するガラス物品を提供することを目的とする。

[問題点を解決するための手段]

上記目的を達成するため、本発明はガラス物品の表面に Pt, Rh ないし Pd を微量添加した 2 酸化チタニウム薄膜を形成することを特徴とする。

上記薄膜を形成させる方法としては、CVD 法、スプレー法、ゾルゲル法、浸漬法、真空蒸着法ないしスputター法等の公知の技術を用いて行うことができる。

また、既に 2 酸化チタニウム薄膜が表面に約 $0.05 \mu\text{m}$ の厚みで形成されたガラス物品、例えば、商品名「レフライト S」(日本板硝子株式会社)のような熱線反射ガラスの表面に Pt, Rh, ないし Pd を微量コーティングしてもよい。この場合のコーティング法としては以上で挙げた公知の技術を用いることができるが、光デポジション法によっても行うことができる。この方法自体は公知である。(例えば、応用物理、第 53 巻、916-933 ページ (1984) 参照。)

〔作用〕

本発明のガラス物品に、約 450 nm 以下の波長の光が照射されると、ガラス表面に付着した有機質

の汚れは、2 酸化チタニウム薄膜の所謂光触媒作用により酸化分解される。即ち、光照射により半導体である 2 酸化チタニウム薄膜内部には電子と正孔が生じ、これ等は薄膜表面に移動して表面に付着している有機質および水分と反応し、有機質は酸化されて最終的には CO_2 となるのである。この時、Pt, Rh, ないし Pd の超微粒子が 2 酸化チタニウム薄膜上に担持されていると上記光触媒作用の効率は著しく向上する。このことは、2 酸化チタニウム微粒子においては既に報告されており、2 酸化チタニウム薄膜においても本発明者等は同様の効果を発見したものである。

〔実施例〕

表 1 にはスプレー法および光デポジション法によるコーティング条件を示した。Pt, Rh, ないし Pd の付着量は $2-40 \text{ mg/m}^2$ である。表 2 にはコーティング液の組成を示す。そして図 1 では、大気中に曝した各ガラス試料に 500 W 高圧水銀ランプによる光照射時間に対し、水との接触角の変化を示した。接触角の測定は、接触角計 C A - D (

協和界面科学製)で行った。ランプと試料との距離は 20 cm とした。

ここで比較例 1 は通常のフロート板ガラス、比較例 2 はレフライト S (2 酸化チタニウム・コーティング・ガラス板) である。

本発明に従って作られたガラス試料では比較例にくらべて、速やかに接触角が低下していることが認められる。即ち、最初濡水性であった表面は、光触媒作用により有機質の汚れが分解除去されたために水に濡れやすくなったものである。

以上で認められるように、本発明に合致したガラス板では、通常の使用状況において水との接触角は非常に小さく即ち濡れやすくなり、従って極めて汚れ難くなっていることが明らかである。

表 1

No	ガラス	コーティング法	コーティング液
1	フロート板ガラス	-----	---
2	レフライト S	-----	---
3	レフライト S	スプレー法	A
4	レフライト S	光デポジション法	B
5	レフライト S	光デポジション法	C

表 1 (つづき)

No	ガラス	コーティング法	コーティング液
6	フロート板ガラス	スプレー法	D
7	レフライツ	光デポジション法	E

表 2

A	N-Nジメチルホルムアミド	100部
	クロロベンゾニトリル白金	0.10部
B	水	80部
	エチルアルコール	20部
	塩化ロジウム	0.15部

C	水	80部
	エチルアルコール	20部
	塩化バラジウム	0.20部
D	N-Nジメチルホルムアミド	100部
	アセチルアセトンチタン	1.0部
	クロロベンゾニトリル白金	0.10部
E	水	80部
	エチルアルコール	20部
	塩化白金酸カリウム	0.05部

【発明の効果】

以上に詳述した通り、本発明のガラスは、微量の白金、ロジウムないしバラジウムを添加した2酸化チタニウム薄膜をコーティングすることによって、紫外線の作用によりガラス表面に付着した有機質の汚れが速やかに分解されるため、極めて汚れ強い性質を呈する。また、製造方法としては、CVD法、スパッター法、スプレー法等が利用で

き、大面積のガラス板に上記薄膜を大量生産方式でコーティングすることができる。

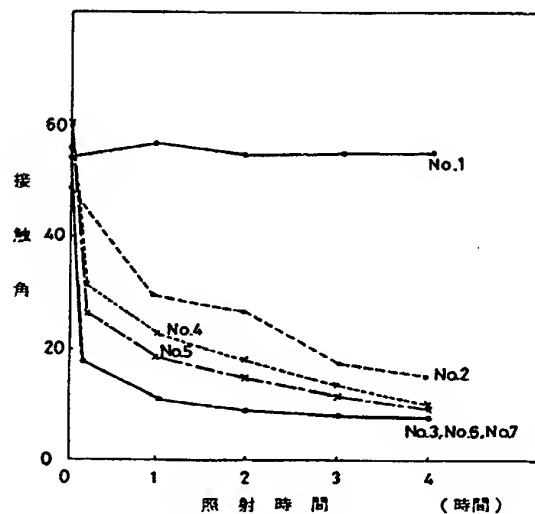
【図面の簡単な説明】

図1は高圧水銀ランプ(400W)の照射時間に対する、水との接触角の変化を示すグラフである。No.1: 比較例(フロート板ガラス)、No.2: 比較例(レフライツ)、No.3-No.7: 本発明の実施例。

特許出願人 日本板硝子株式会社
代理人弁理士 大野 裕市



第 1 図



Abstract No. 733

Highly Transparent and Photoactive TiO_2 Thin Film Coated on Glass SubstrateS. Fukayama^{1,2}, K. Kawamura², T. Saito²,
T. Iyoda¹, K. Hashimoto^{1,2}, and A. Fujishima^{1,2}¹ Photochemical Conversion Materials Project,
Kanagawa Academy of Science and Technology,
KAST Lab. in Tokyo Institute of Polytechnics,
1583 Iiyama, Atsugi, Kanagawa, 243-02, Japan² Nippon Soda Co. Ltd.
2-1-2, Ohchimachi, Chiyoda-ku, Tokyo, 100, Japan³ Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering
The University of Tokyo
7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113, Japan

Introduction

In recent years there have been remarkable advances in TiO_2 photocatalysis research. Various applications of the photocatalytic reaction to environmental purification have been demonstrated. Most of them were on purification of air and water by using strong oxidation power of TiO_2 photocatalyst under strong UV light irradiation. Our strategies are to develop highly efficient TiO_2 thin films coated on various building materials and to apply them to decompose very small amount of pollutant in a living space (odor, bacteria, spot) under very weak UV light irradiation like room light.^{1,2}

Here, we will report a highly transparent TiO_2 thin film coated on a glass with highly photocatalytic activity, which might be practically applicable to window and glassware. These TiO_2 coated glasses are expected to have deodorizing, anti-bacterial, and anti-fouling functions.

Experimental

The present transparent TiO_2 thin film is prepared by the pyrolysis process, which is the kind of chemical vapor deposition (CVD). Figure 1 shows schematic diagram of this process. As glass substrates (100mm x 50mm), quartz, soda lime glass (SLG), and SiO_2 -precoated SLG (SiO_2/SLG) were used. The SiO_2 layer of the SiO_2/SLG was coated by sol-gel method with 0.1 μm thickness. Source reagent for pyrolysis was titanium tetrakisopropoxide in organic solvent. The alkoxide solution was introduced in an ultrasonic atomizer. The atomized mist was carried by air flow into an electric furnace in which the temperature was set at 400-500°C. TiO_2 thin film was deposited on the heated glass substrates through pyrolysis of the atomized mist. The film thickness was controlled by the pyrolysis time. The photocatalytic activity of the film was evaluated by the decomposition of gaseous acetaldehyde under black light blue (BLB) irradiation. The UV light (300-400nm) flux at the TiO_2 film was 1.2mW/cm². Saturated gaseous acetaldehyde was injected into a 1.5L Pyrex reaction glass vessel. The irradiation was conducted at room temperature after the adsorption equilibrium was reached (ca. 30min). The similar experiments using commercially available TiO_2 powder (Degussa P-25, Nippon Aerosil Co. Ltd.), which is one of the most efficient photocatalysts were also carried out. In this case, ca. 1.0g of the powder was spread uniformly over a glass substrate with the same area (100mm x 50mm).

The surface morphology of the films was analyzed by TEM and SEM, and their crystal structures by XRD and electron diffraction (ED). Depth profile of sodium was measured on an ESCA with ion sputtering technique. The optical property was recorded on a UV-Vis spectrophotometer.

Results and discussion

Figure 2 shows photographs of a TiO_2 -coated SLG and an SLG substrate itself. The TiO_2 -coated SLG looks as transparent as the SLG. The thickness of TiO_2 layer was controlled to be 0.5-3.5 μm . The XRD and ED data showed that the TiO_2 film has a nanoscale structure. The particle size observed by TEM was about 10nm in diameter without agglomeration. Figure 3 shows UV-Vis transmission spectrum of the TiO_2 -coated quartz. The transmittance was about 80% over the visible light region.

Figure 4 shows the photodegradation of gaseous acetaldehyde by the TiO_2 thin films on quartz, SLG, and SiO_2/SLG . The TiO_2 -coated quartz showed a high photocatalytic activity. The catalytic activity of the TiO_2 -coated SLG was, however, much lower than that of the TiO_2 -coated quartz, although both were prepared in the similar manner. Additional feature was that the catalytic activity of the TiO_2 -coated SLG increased with the increasing pyrolysis time, i.e., the increasing thickness of the deposited TiO_2 layer. However, when the SiO_2/SLG was used as a substrate instead of the bare SLG, the catalytic activity of the TiO_2 -coated SiO_2/SLG became almost the same as that of the TiO_2 -coated quartz. These results suggest that Na in SLG might diffuse into the deposited TiO_2 layer during pyrolysis to form inactive titanate-like NaTiO_3 , which would behave as recombination centers of electrons and holes (Fig. 5(A)). Actually, appreciable amount of Na was detected by ESCA after the TiO_2 layer on the SLG was sputtered by 20nm depth with Ar ion, while little amount of Na was found on the TiO_2 surface. However, little amount of Na in the TiO_2 layer on the SiO_2/SLG was detected even after Ar ion sputtering, indicating that Na diffusion was blocked by the precoated SiO_2 layer as shown in Fig. 5(B).

The 60min pyrolysis under the present condition was required in terms of TiO_2 thickness for significant catalytic activity (Fig. 6). The precoating of SiO_2 layer did not influence the transparency after TiO_2 deposition, so that the TiO_2 -coated SiO_2/SLG also showed about 80% transparent in visible region (Fig. 7). Figure 8 shows the photodegradation of acetaldehyde when the TiO_2 -coated SiO_2/SLG was irradiated from the front and the reverse sides. The photoactivity of the TiO_2 thin film was as high as that of P-25, where a glass substrate with the same area was covered with much large amount of P-25 powder. Even under irradiation of the reverse side, very high catalytic activity was revealed. The weight of TiO_2 -coated glass was fewer than that of P-25 powder on. Nevertheless, the photoactivity of TiO_2 -coated glass was similar to that of P-25. This implies that the TiO_2 - SiO_2/SLG is applicable for window glasses, utilizing sun light as well as room light.

The present study showed that a highly transparent TiO_2 photocatalytic thin film can be coated on a glass by pyrolysis process. This material has an enough hardness and abrasion resistance for its practical application.

References

- 1) "Photocatalytic Purification and Treatment of Water Air", Ed., D.E.Ollis, H.Al-Ekabi, Elsevier Amsterdam (1993).
- 2) T. Watanabe, A. Kikuchi, E. Kojima, C. Nakayama, K. Hashimoto, A. Fujishima, "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air", Ed., D.E.Ollis, H. Al-Ekabi, Elsevier (1993), p747.

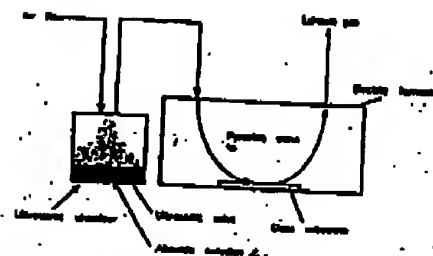


Figure 1 Schematic diagram of the pyrolysis process for preparation of TiO_2 thin film.



Figure 2 Photograph of TiO_2 coated SLG, and the SLG substrate.

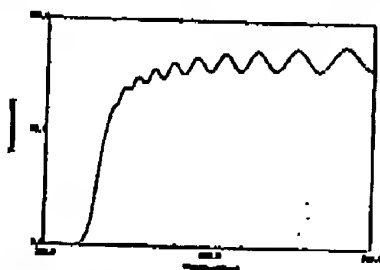


Figure 3 UV-Vis transmission spectrum of TiO_2 thin film coated quartz, prepared by pyrolysis for 30min.

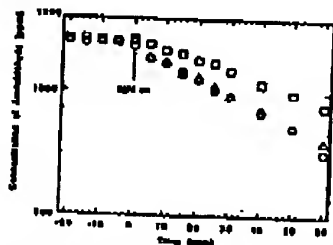


Figure 4 Photodegradation of acetaldehyde. TiO_2 -coated quartz prepared by pyrolysis for 30min (O), TiO_2 -coated SLG prepared by 60min (□), TiO_2 -coated SiO_2/SLG prepared by 60min (Δ). Light intensity at the film was $1.2\text{mW}/\text{cm}^2$, 1.5L pyrex vessel.

50 TiO_2 coated SLG

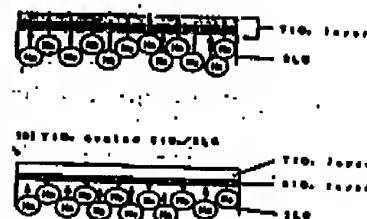


Figure 5 Schematic drawing of SiO_2 layer effect.

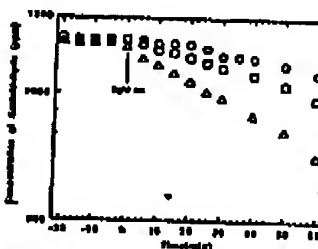


Figure 6 Photodegradation of acetaldehyde. TiO_2 -coated SiO_2/SLG prepared by 10min (O), 30min (□) and 60min (Δ). Light intensity at the film was $1.2\text{mW}/\text{cm}^2$, 1.5L pyrex vessel.

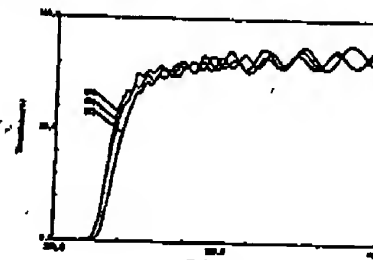


Figure 7 UV-Vis transmission spectrum of TiO_2 -coated quartz prepared by 30min pyrolysis (A), TiO_2 -coated SLG prepared by 60min (B) and TiO_2 -coated SiO_2/SLG prepared by 60min.

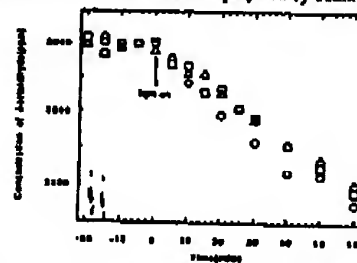


Figure 8 Photodegradation of acetaldehyde. P-25 powder (O), TiO_2 -coated SiO_2/SLG prepared by 60min was irradiated from the front side (□) and reverse side (Δ). Light intensity at the film was $1.2\text{mW}/\text{cm}^2$, 1.5L pyrex vessel. TiO_2 -coated material has 25cm^2 ($5\text{cm} \times 5\text{cm}$) of area.